

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-043213

(43)Date of publication of application : 13.02.1990

(51)Int.Cl.

C08G 18/83  
B29C 61/06  
C08J 5/00  
// B29K 75:00

(21)Application number : 63-098781

(71)Applicant : NAKAMURA HOSHITERU

(22)Date of filing : 20.04.1988

(72)Inventor : NAKAMURA HOSHITERU

## (54) SHAPE-MEMORY MOLDED ARTICLE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a molded article having shape memory characteristics by using a polyurethane resin having a Tg in a specified range, a hardness (Shore D) above a specified value below the Tg and another hardness below a lower specified value at the Tg or higher.

CONSTITUTION: A molded article having a shape memory characteristics is obtd. by using a polyurethane resin having a glass transition temp. (hereinbelow described as Tg) in the range of 0-100° C and a hardness (Share D) of 65 or larger below the Tg and a Shore D hardness of smaller than 55 at the Tg or higher. A deformation is given to a molded item constituted of this polyurethane resin at the Tg or higher an this deformation is fixed by cooling it below the Tg of this resin. In using the molded item it is heated at the Tg or higher to reconvert it to its original shape.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-43213

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>  
 C 08 G 18/83  
 B 29 C 61/06  
 C 08 J 5/00  
 // B 29 K 75:00

識別記号

NGV

CFF

庁内整理番号

7602-4J

7446-4F

8720-4F

4F

⑬公開 平成2年(1990)2月13日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭発明の名称 形状記憶性成形体

⑮特 願 昭63-98781

⑯出 願 昭63(1988)4月20日

⑰発 明 者 中 村

星 輝

静岡県引佐郡細江町中川888-299番地

⑱出 願 人 中 村

星 輝

静岡県浜松市三幸町480-5番地 浜松ブラテック内

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

形状記憶性成形体

## 2. 特許請求の範囲

(1) ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が0~100℃の範囲であるポリウレタン樹脂から構成された形状記憶性を有する成形体。

(2) 特許請求の範囲第1項記載のポリウレタン樹脂がガラス転移温度(T<sub>g</sub>)未満で硬さ(ショアード)65以上、ガラス転移温度以上で硬さ(ショアード)55未満であることを特徴とする形状記憶性を有する成形体。

(3) 特許請求の範囲第1項および第2項記載のポリウレタン樹脂から構成された成形体にガラス転移温度(T<sub>g</sub>)以上の温度で変形を与え、ついで当該樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)未満に冷却して変形を固定し、使用に際し当該樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)以上に加熱して再び元の形状に回復させることを特徴とする形状記憶性を有する成形体。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明はポリウレタン樹脂から構成された形状記憶性を有する成形体に関するものであり、更に詳しくはポリウレタン樹脂から構成された成形体にガラス転移温度(以下T<sub>g</sub>という)以上の温度で変形を与え、ついで当該樹脂のT<sub>g</sub>未満に冷却して変形を固定させてこの状態を保持し、使用に際し再びT<sub>g</sub>以上に加熱することにより元の形状に回復させることを特徴とするポリウレタン樹脂から構成された形状記憶性成形体に関するものである。

ゴム、プラスチックなどの樹脂は常温で外力を加えると変形し、外力を取り去ると元に戻るという性質を有する。従来のポリウレタン樹脂においては外力を加えることにより変形し、外力を取り去った後も変形した形状を維持し、温度が上昇したときに元の形状に戻るという形状記憶性を有するものはなかった。

形状記憶性を有する素材としては、ある種の金属、形状記憶合金がよく知られており、形状記憶

性を有する樹脂材料としては、ノルボルネン系樹脂（特開昭59—53528）（特開昭61—91244）、トランスイソブレン系樹脂（特開昭55—93806）（特開昭61—034150）、ビニル系誘導体とアクリル酸誘導体または合成ゴムとの混合物（特開昭63—17952）が挙げられるにすぎない。

本発明者はポリウレタン樹脂の用途を開発すべく努力を重ねた結果本発明に達したものである。

本発明は形状記憶性を有するポリウレタン樹脂から構成された成形体を提供するものである。

本発明の形状記憶性を有する成形体はTgが0～100℃の範囲であり、Tg未満で硬さ（ショアーD）65以上、Tg以上で硬さ（ショアーD）55未満の特徴を有するポリウレタン樹脂から構成された成形体であり、当該成形体にTg以上で変形を与え、ついでTg未満に冷却して変形を固定し、使用に際し当該成形体のTg以上に加熱する方法を用いることによって与えた変形を除去し、形状を回復させるものである。

本発明で使用されるポリウレタン樹脂はTgが0～100℃、好ましくは20～80℃の範囲であるものが用いられる。Tgが0℃未満では形状記憶性を有する成形体を冷却し変形を固定しても、常温で変形が回復するので実用に適さない。Tgが100℃以上では当該成形体を構成するポリウレタン樹脂の長期使用可能温度を超えるので好ましくない。

また本発明において良好な形状記憶性を有する成形体を得るために、当該成形体を構成するポリウレタン樹脂の硬さ（ショアーD）がTg未満で65以上、好ましくは70以上、より好ましくは73以上であり、Tg以上で硬さ（ショアーD）55未満、好ましくは50未満であることが不可欠である。Tg未満で硬さ（ショアーD）65未満では当該成形体をTg以上で変形を与え、ついでTg未満に冷却しても変形を固定できない。またTg以上で硬さ（ショアーD）55以上では自由な変形を与えるには硬すぎて実用に適さない。

以下、本発明に適するポリウレタン樹脂の構成

について詳述する。

本発明で用いられるポリウレタン樹脂は（A）平均官能基数2.0～6.0且つ数平均分子量250～1,000のポリヒドロキシル化合物と（B）有機ポリイソシアネートを公知の方法で反応させて成る組成物から形成される。

ポリヒドロキシル化合物の平均官能基数が2.0未満ではポリウレタン樹脂の十分な強度を得にくく実用に供し難い。平均官能基数が6.0以上ではポリウレタン樹脂のTgが100℃を超えるため好ましくない。好適な官能基数は2.0～6.0、より好ましくは2.0～4.0の範囲である。

ポリヒドロキシル化合物の数平均分子量は1,000以上ではポリウレタン樹脂のTgが0℃未満、あるいはTg未満の硬さ（ショアーD）が65未満となるため好ましくない。数平均分子量が250未満ではポリウレタン樹脂のTgが100℃を超える、あるいはTg以上の硬さ（ショアーD）が55以上となるため好ましくない。好適な

数平均分子量は250～1,000、より好ましくは300～700の範囲である。

本発明に用いるポリヒドロキシル化合物は通常ウレタン樹脂に用いるものが使用できる。例えば、多価アルコールにエチレンオキシド及び／またはプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを開環したポリアルキレンエーテルポリオール、多価アルコールと低分子量カルボン酸との縮合反応により生成するポリエステルポリオール、ヒドロキシル末端液状ポリブタジエン、アクリルポリオール、ラクトン開環ポリエステルポリオール、ヒマシ油誘導体、その他含水酸基化合物が用いられ、またこれらの二種以上の混合物を使用することもできる。

本発明に用いる有機ポリイソシアネートとしては末端基として少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族あるいは芳香族有機化合物であり、ポリウレタン樹脂工業において公知なポリイソシアネートがいずれも使用できる。例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリ

レンジイソシアネート、ポリアルキレンポリフェニルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、およびこれらポリイソシアネートの誘導体等を挙げることができ、またこれらの二種以上の混合物を使用することもできる。また、前記有機ポリイソシアネートに当量的に不足の前記ポリヒドロキシル化合物を付加した末端基としてイソシアネート基を含有するプレポリマーも使用できる。

本発明に用いるポリウレタン樹脂は前記ポリヒドロキシル化合物と有機ポリイソシアネートとの反応により得られるが、他に必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で副原料を併用してもよい。副原料としては、例えば触媒、充填剤、強化剤、安定剤、着色剤、難燃剤、発泡抑制剤、界面活性剤などがある。

前記原料を使用してワンショット法、プレポリマー法、準プレポリマー法などのポリウレタン工業において公知の方法によってポリウレタン樹脂から構成された成形体が製造される。当該成形体

の製造はキャスト等により直接シート、フィルムあるいは所定の形状の成形体とする。成形条件は常温成形、加熱成形ともに利用でき、本発明の目的とする効果を阻害しない限り特に制限はない。

本発明の成形体を実際の使用に当たって変形を与える温度は成形体を構成するポリウレタン樹脂の $T_g$ 以上であれば良く、好ましくは $T_g \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ の範囲である。変形の与え方も特に制限はなく、成形体の形状や肉厚等に応じて成形体を変形させ易い温度雰囲気（例えば加熱空气中、加熱液体中、水蒸気中等）下に置き、素手あるいは適当な道具で変形を与えることができる。

変形を固定するには、 $T_g$ 以上で変形を与えられた当該成形体を変形を保持したまま $T_g$ 未満に冷却、好ましくは急冷しなければならない。

成形体から変形を取り除き、所定の形状の成形体に戻すには、 $T_g$ 温度以上、好ましくは $T_g \sim T_g + 30^\circ\text{C}$ に加熱すれば良く、変形は自動的に除去され形状は回復する。温度を高くする程成形体が所定の形状に回復する時間は短くなる。加熱

の手段も変形付与時と同様に制限はなく、加熱空気、水蒸気等を用いて成形体を加熱すれば良い。

本発明を実施すれば一旦変形させた成形体を所定の形状まで回復しうるので、成形体の使用に際して、その形状のままでは装着や組み立て、輸送等が困難な場合に変形を与えて取扱いが容易となる様に形状を変え、装着や組み立て等が終了した後で加熱により所定の形状にまで回復させることができるから、本発明の形状記憶性を有する成形体をパイプや電線等の接合材やシール材、パイプや棒状物体の内、外部ラミネート材、物体の被覆材、締め付けピンやクランプなどの工作、建築用固定材、ギブスなどの医療機器材料、未使用時には折り畳んでおき使用時に形状を回復させて使用する携帯用容器や食器類、自動車バンパーなどの衝撃吸収後の変形回復を必要とする部材、住宅の間仕切りの間隙防止材、玩具用部材、文具材や教材、造花やブローチなどの装飾品材、熱応答のスイッチなどの電気部品材、パッキンやOリング、型取り材、仮面やかつら下地材などとして使用する

ことができる。但し、用途はこれらに限定されるものではない。

以下実施例により本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1～14及び比較例1～4

表1～3に示す配合成分（単位は重量部）のイソシアネート成分以外を混合し、次いでイソシアネート成分を混合し、これを $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times$ 厚み $2\text{ mm}$ のシリコン製オープン型に注型させた。室温でそのまま5時間放置した後脱型し、引き続き室温で7日間養生してポリウレタン樹脂で構成された成形体を得た。

当該成形体を $T_g + 20^\circ\text{C}$ の熱風乾燥機に入れ10分間放置した後、室温雰囲気下に取り出した直後に円柱状に変形を与えたまま水中にいれ急冷し変形を固定させた。再び室温下にもどした当該成形体の固定された変形が長く維持され変化が無いことを評価した。

更にこのものを、再度 $T_g + 20^\circ\text{C}$ の熱風乾燥機に入れ、完全に元の形状に回復することを評価

した。

性能は下記の方法で評価した。その結果を、実施例1～6及び比較例1については表1に、実施例7～9及び比較例2については表2に、実施例10～14及び比較例3～4については表3に、それぞれ示す。

性能評価方法は次のとおりである。

## ○硬さ試験

ショアー硬さ試験方法、D型試験機(JIS-Z-2246)にて測定した。

○ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)

硬さが温度の上昇によって急激に低下する温度で評価した。

## ○形状記憶性の有無判定

有り：形状記憶性があり、T<sub>g</sub>未満で変形の固定とT<sub>g</sub>以上で完全な形状の回復をともに有する。

なし：T<sub>g</sub>未満もしくは常温での変形の固定が不可もしくは不完全な場合、あるいはT<sub>g</sub>以上での固定された変形の回復が不可

表 1

No		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
配合成分	ポリオール1	100						
	2		100					
	3			100	75	50	25	
	4				25	50	75	100
	発泡抑制剤 触媒 イソシアネートA	5 0.1 105	5 0.2 105	5 0.2 105	5 0.2 97	5 0.25 90	5 0.25 82	5 0.25 74
成形体の硬さ(ショアーD)の評価	ガラス転移温度(℃)	120	80 ～90	90 ～95	65 ～70	55 ～60	35 ～40	30 ～35
	形状記憶性の有無判定	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	形状回復温度(℃以上)	130	85	90	65	55	40	30
	常温値(20℃)	86	86	86	82	79	74	73
	T <sub>g</sub> 前の値(T <sub>g</sub> -5℃)	73	72	67	69	72	72	73
	T <sub>g</sub> 後の値(T <sub>g</sub> +5℃)	50	51	45	52	53	52	42

表 2

No		比較例2	実施例7	実施例8	実施例9
配合成分	ポリオール1	100			
	2		100		
	3			100	
	4				100
	発泡抑制剤 触媒 イソシアネートB	5 0.2 112	5 0.3 112	5 0.3 112	5 0.3 79
成形体の硬さ(ショアーD)の評価	ガラス転移温度(℃)	115	80 ～90	75 ～80	30 ～35
	形状記憶性の有無判定	有り	有り	有り	有り
	形状回復温度(℃以上)	120	85	75	30
	常温値(20℃)	86	84	82	73
	T <sub>g</sub> 前の値(T <sub>g</sub> -5℃)	70	72	67	73
	T <sub>g</sub> 後の値(T <sub>g</sub> +5℃)	49	42	47	49

表 3

No		比較例3	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例4
配合成分	ポリオール3		100	80	60	40	20	
	5	100						
	6			20	40	60	80	100
	発泡抑制剤 触媒 イソシアネートA	5 0.2 136	5 0.2 105	5 0.2 91	5 0.3 80	5 0.4 67	5 0.5 55	5 0.5 42
成形体の硬さ(ショアーD)の評価	ガラス転移温度(℃)	105	90 ～95	60 ～65	35 ～40	30 ～35	5 ～10	0℃未満
	形状記憶性の有無判定	有り	有り	有り	有り	有り	有り	無し
	形状回復温度(℃以上)	120	90	60	40	30	10	—
	常温値(20℃)	86	86	86	76	73	65*	28
	T <sub>g</sub> 前の値(T <sub>g</sub> -5℃)	76	67	75	75	73	65*	—
	T <sub>g</sub> 後の値(T <sub>g</sub> +5℃)	60	45	51	51	50	36	—

\*：0℃での測定値

、もしくは不完全の場合。

○形状回復温度

T<sub>g</sub>未満の温度で変形が固定された当該成形体を熱風乾燥機中で常温から昇温したとき固定された変形が完全な元の形状に回復する時の温度。

○ポリヒドロキシ化合物

ポリオール1：エクセノール400SO（旭硝子  
子種）ソルビトール系OH価4  
00

ポリオール2：エクセノール400MP（旭硝  
子種）ペンタエリスリトール系  
OH価400

ポリオール3：エクセノール430（旭硝子種）  
グリセリン系OH価400

ポリオール4：エクセノール420（旭硝子種）  
ジオール系OH価280

ポリオール5：エクセノール330（旭硝子種）  
グリセリン系OH価530

ポリオール6：エクセノール1030（旭硝子  
種）グリセリン系OH価1-6-0

○有機ポリイソシアネート

イソシアネートA：ミリオネートMR-200  
（日本ポリウレタン種）

イソシアネートB：ミリオネートMTL（日本  
ポリウレタン種）

○調原料

発泡剤調剤：バイレットTパウダー（栗田工業  
種）

触媒：N，N'-テトラメチルヘキサメチレンジ  
アミン

特許出願人

中村屋



（以下余白）

（以上余白）